



Estudio de aleaciones de $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ y $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ a condiciones del núcleo interno terrestre

Paula Alejandra Macías Hemer

Universidad del Norte
Área de Ciencias Básicas, Departamento de Física y Geo-Ciencias
Barranquilla, Colombia
2020

Estudio de aleaciones de $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ y $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ a condiciones del núcleo interno terrestre

Paula Alejandra Macías Hemer

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:
Geóloga

Director (a):

Ph.D. Carlos Celimo Pinilla Castellanos

Línea de Investigación:

Ciencias de la tierra

Universidad del Norte

Área de Ciencias Básicas, Departamento de Física y Geo-Ciencias

Barranquilla, Colombia

2020

Agradecimientos

Mis más sinceros agradecimientos a mi tutor Carlos Pinilla, por su paciencia y valioso acompañamiento brindado durante todo el proceso de construcción de la tesis, lo cual indudablemente generó valor a mi desarrollo profesional.

A Karen Valencia, estudiante de postgrado, por compartir su experiencia conmigo, la cual se constituyó en un aporte fundamental en cada paso dado.

Agradecimientos a mis profesores en general, quienes con sus enseñanzas me brindaron las herramientas que me han permitido crecer en mi recorrido hacia la meta.

A mi padres y hermanas, por ser esos pilares que juntos inculcaron en mí las bases necesarias para escalar cada peldaño en la búsqueda y consecución de cada meta propuesta.

Resumen

La estabilidad de las fases de Fe y sus aleaciones resulta esencial para la comprensión de la evolución de la tierra y la correlación entre la composición del núcleo interno sólido y el externo líquido. La existencia de un núcleo externo más ligero sugiere la presencia de componentes con menor peso atómico como el S y el Si, cuyas propiedades termodinámicas resultan fundamentales para la interpretación de los diagramas de fase en el núcleo interno. Este estudio se enfoca en el sistema binario Fe-S y Fe-Si a condiciones de temperatura y presión del núcleo interno. En particular, se presenta un estudio sistemático basado en métodos de modelamiento computacional de la estabilidad de aleaciones de $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}_x$ y $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Si}_x$ con concentraciones desde 7,58 wt % hasta 33,44 wt % de S y 6,70 wt % a 33,46 wt % de Si a condiciones de presión de 350 GPa. Se muestra la influencia de S y Si en la estabilidad de las estructuras cristalinas en los sistemas hexagonal (hcp) y cúbico (bcc) del Fe, a partir los cálculos del exceso de entalpía y frecuencias vibracionales en estas fases. Finalmente se discute las implicaciones de la incorporación de S y Si en la composición y estabilidad del núcleo terrestre.

Palabras clave: Núcleo interno, aleaciones, fases, exceso de entalpía, presión, ecuación de estado.

Abstract

The stability of the phases of Fe and its alloys is essential for the understanding of the evolution of the earth and the correlation between the composition of the solid inner core and the liquid outer core. The existence of a lighter outer core suggests the presence of components with lower atomic weight, such as S and Si, whose thermodynamic properties are fundamental for the interpretation of phase diagrams in the inner core. This study focuses on the binary system Fe-S and Fe-Si at internal core temperature and pressure conditions. In particular, a systematic study based on computational modeling methods of the stability of $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}_x$ and $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Si}_x$ alloys with concentrations from 7.58 wt % to 33.44 wt % S and 6.70 wt % to 33.46 wt % Si at pressure conditions of 350 GPa is presented. The influence of S and Si on the stability of crystalline structures in the hexagonal (hcp) and cubic (bcc) Fe systems is shown, based on calculations of excess enthalpy and vibrational frequencies in these phases. Lastly, the implications of the incorporation of S and Si in the composition and stability of the terrestrial nucleus are discussed.

Keywords: Inner core, alloys, phases, excess enthalpy, pressure, equation of state.

Contenido

Resumen.....	iv
1. Introducción	1
2. Planteamiento del problema.....	3
3. Objetivo general	4
3.1 Objetivos específicos	4
4. Metodología	5
5. Resultados	6
5.1. Ecuación de estado del Hierro puro	6
5.1.2 Estabilidad dinámica del Fe puro	8
5.2 Aleaciones de Fe-S y Fe-Si	10
5.2.1 Soluciones sólidas de $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ y $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$	11
5.2.2 Exceso de entalpía.....	12
5.2.3 Estabilidad estructural	17
6. Implicaciones para la composición del núcleo interno	21
7. Conclusiones	23
Referencias.....	24

Lista de Figuras

Figura 1: Ajuste de la ecuación de estado de Birch – Murnaghan de tercer orden para la energía total en función del volumen de las estructuras de hierro puro en fase HCP y BCC.	6
Figura 2: Frecuencias vibracionales para las estructuras sólidas de Fe HCP a condiciones de 0 y 100 GPa.....	9
Figura 3: Frecuencias vibracionales para las estructuras sólidas de Fe BCC a condiciones de 0 y 100 GPa.....	10
Figura 4: Exceso de entalpía en función de la configuración para las concentraciones de $\text{Fe}_{14}\text{Si}_2$ y $\text{Fe}_{12}\text{Si}_4$ en fase BCC.	14
Figura 5: a) Configuración con la entalpía más estable de la aleación de Fe_{14}S_2 en fase HCP. b) Configuración con la entalpía más estable de las aleaciones de Fe_{14}S_2 en fase BCC.	15
Figura 6: a) Exceso de entalpía en función de la fracción molar para las soluciones sólidas del sistema binario $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ en fase HCP y BCC, en una celda de 16 átomos a 350 GPa. b) Exceso de entalpía para las soluciones sólidas del sistema binario $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ en fase HCP y BCC, en una celda de 16 átomos a 350 GPa.....	16
Figura 7: Frecuencias vibracionales para las aleaciones de Fe_8S_8 , Fe_9S_7 , Fe_{11}S_5 y Fe_{14}S_2 en la fase BCC	18
Figura 8: Frecuencias vibracionales para las aleaciones de Fe_8Si_8 , Fe_9Si_7 , $\text{Fe}_{11}\text{Si}_5$ y $\text{Fe}_{14}\text{Si}_2$ en la fase HCP	19

Lista de Tablas

Tabla 1: Parámetros estructurales para el ajuste del Fe HCP y BCC puro a la ecuación de estado Birch – Murnaghan de tercer orden.	8
Tabla 2: Configuraciones independientes para las composiciones del sistema binario $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ y $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ en las fases BCC y HCP.....	13

*Todas las tablas y figuras son de elaboración propia. Se omite la mención de la fuente.

1. Introducción

Actualmente se conoce que el núcleo de la tierra está dividido en dos partes: el núcleo interno sólido y el núcleo externo líquido. A partir de las observaciones de alta precisión acerca de la velocidad de propagación y de reflexión de las ondas P, se ha determinado que el núcleo interno corresponde a un cuerpo sólido, anisotrópico y heterogéneo (Stixrude & Cohen, 1995; Steinle-Neumann et al, 2001; Deguen, 2012; Poupinet et al., 1983; Morelli et al., 1986) que, se sugiere, ha resultado de la cristalización de un núcleo externo líquido rico en hierro (Birch, 1940). Por lo tanto, se considera al Fe puro como el principal constituyente del núcleo. Además, los resultados geofísicos han demostrado que la densidad del núcleo es $10 \pm 2\%$ menor que la del Fe puro (Poirier, 1994; Jeanloz, 1979; Birch, 1964). Para explicar esta diferencia, se plantea la inclusión de elementos livianos con menor peso atómico como el Si, S, H y C (Birch, 1964), cuyas propiedades termodinámicas resultan claves para la interpretación de los diagramas de fase en el núcleo.

Teniendo en cuenta lo anterior, se estima que la concentración de elementos livianos en el núcleo externo es de aproximadamente 10 wt % (Williams, 1990; Birch, 1952; Steinle-Neumann et al., 2001), mientras que para el núcleo interno es de $\sim 3\%$ (Poirier, 1994). El Azufre ha sido propuesto para las aleaciones en Fe debido a su alta solubilidad en el mismo y su abundancia en meteoritos, con un estimado de $\sim 2\%$ en condritas (Kaplan, 1966; Gómez et al., 2017). Así mismo, su distribución en el núcleo ha sido utilizada para explicar el comportamiento anisotrópico del mismo (Gravryushkin et al., 2016). Para entender cómo funcionan las fases de Fe – S en el núcleo, así como la influencia del S en las propiedades de esta estructura, en este estudio se considera el sistema binario $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ con $7,58 < X < 33,44$ wt % de S, bajo condiciones de temperatura y presión del núcleo interno a diferentes concentraciones.

Se conoce que el Fe puro tiene tres fases principales: la fase BCC (cúbica centrada en el cuerpo), que es estable a altas temperaturas y bajas presiones, la FCC (cúbica centrada en las caras) correspondiente a una fase metaestable, es decir, posee varios estados de equilibrio y la fase HCP (hexagonal), la cual es estable a altas presiones. Evidencia experimental a través de métodos como la difracción de rayos X y la celda yunque diamante (DAC) han permitido modelar las condiciones del núcleo a diferentes temperaturas y presiones. Para el diagrama de fase del Fe puro, Tateno et al. (2010) obtuvo que el Fe HCP resulta estable hasta presiones de 337 GPa y 5200 K. Así mismo, sugiere que el Fe BCC es estable a bajas presiones; sin embargo, por encima de 15 GPa, ésta se

desestabiliza y se transforma en Fe HCP. Según Anderson, L. (1986) Fe BCC puede ser estable hasta ~12 GPa y ~1200 K. Para el modelamiento de las aleaciones de Fe-S, los resultados obtenidos han demostrado que la sustitución de átomos de S en la estructura del Fe BCC y HCP a condiciones de 350 GPa, favorece energéticamente a la fase BCC, mientras que la fase HCP se convierte en inestable energética y dinámicamente (Gavryushkin et al., 2016). Bazhanova et al., (2017) estudió las aleaciones de Fe-S en un rango de presiones de 100 a 400 GPa donde obtuvo que la fase más estable corresponde a la Fe_2S y soluciones policristalinas de Fe-S en fase HCP. Adicionalmente, Tateno, S. et al. (2019) a través de métodos experimentales, calculó la estabilidad de las fases para la estructura de Fe_2S a condiciones de 306 GPa y 3000 K, donde, acorde a los resultados de Bazhanova et al., (2017), sugiere que esta corresponde a la estructura más estable por encima de los 250 GPa.

Uno de los métodos indirectos utilizados para realizar estos análisis bajo condiciones de presión y temperatura del núcleo interno son las técnicas de modelamiento computacional. En el estudio de las aleaciones de Fe a condiciones de núcleo, es común el uso de la herramienta DFT (teoría funcional de densidad) la cual a través de las leyes de mecánica cuántica es capaz de predecir y modelar las propiedades estructurales, mecánicas y dinámicas de todo tipo de material. Este método ha sido utilizado para los estudios acerca de la estabilidad de las propiedades de las fases sólidas y líquidas del Fe bajo condiciones del interior terrestre (Vočadlo, L. 2007). Además, Alfé et al. (1998) ha empleado técnicas de simulación a través de DFT para investigar las propiedades estructurales, dinámicas y electrónicas de las aleaciones de Fe-S, con una concentración de azufre (S) de 12 wt %. Otros estudios también han empleado el cálculo de primeros principios de la dinámica molecular basados en la teoría de funcional de densidad para indagar acerca de los efectos de las aleaciones Fe-S en la velocidad de las ondas P del núcleo a concentraciones de 0 a 16.06 wt% (Umemoto, 2014).

Adicionalmente, otras soluciones intermedias de Fe-S como Fe_3S también han sido estudiadas a través de técnicas de modelamiento computacional (DFT) en condiciones de hasta 123 GPa, donde se comportan como una composición eutéctica capaz de disociarse en FeS-B2 y Fe HCP a una presión de 264 GPa y $T = 2540$ K (Gavryushkin et al, 2016).

En este trabajo se presenta un estudio sistemático basado en métodos de modelamiento computacional (DFT) de las estructuras sólidas de Fe-S, con el propósito de comprender la influencia del azufre sobre las propiedades estructurales y dinámicas, a partir de los datos obtenidos de entalpía en fases BCC y HCP a condiciones de presión de 350 GPa y $T = 0$ K. En adición, se aplica la misma metodología para la incorporación de átomos de Si en la estructura cristalina del Fe en fase BCC y HCP.

2. Planteamiento del problema

Los estudios experimentales acerca de la velocidad de propagación de las ondas sísmicas indican que el hierro puro es el elemento más compatible con las características estructurales y termodinámicas del núcleo interno (Litasov & Shatskiy, 2016), el cual, según su diagrama de fase, puede encontrarse en tres estructuras principales, la fase Fe HCP (Hexagonal), BCC (cara centrada al cuerpo) y FCC, siendo la fase Fe HCP puro, la más estable a condiciones de hasta 377 GPa y 5700 K (Tateno et al., 2010; 2015). Sin embargo, estas observaciones también han demostrado que existe un déficit de densidad entre el núcleo interno sólido y el Fe puro estimada en alrededor de 4 a 5 % (Sakamaki et al., 2016); en este sentido, Birch (1964) propuso que la diferencia de densidad podría ser explicada a través de la adición de elementos livianos con menor peso atómico como el S, Si, O, H y C. El azufre (S) es uno de los elementos candidatos y debido a su alta concentración en meteoritos. Algunos autores han planteado la posibilidad de que el núcleo interno está constituido por Fe HCP puro y soluciones sólidas de Fe-S (Gavryushkin et al., 2016; Alfé, 1998; Morí et al., 2017). Debido a esto, se han realizado estudios para estimar la concentración de azufre presente en aleaciones de Fe a condiciones del núcleo interno terrestre. Teniendo en cuenta lo anterior, en este trabajo se realiza el estudio del sistema binario Fe-S donde se plantean los siguientes interrogantes: ¿es posible la existencia de aleaciones de Fe-S en el núcleo interno sólido?, ¿a qué condiciones del núcleo interno podrían existir las estructuras policristalinas del sistema Fe-S?, ¿qué influencia podría tener el S sobre la estabilidad estructural de las fases HCP y BCC del Fe bajo condiciones del núcleo interno?

3. Objetivo general

Estudiar la estabilidad de las aleaciones sólidas del sistema binario $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ y $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ a condiciones del núcleo interno terrestre mediante el uso de métodos computacionales de simulación.

3.1 Objetivos específicos

- Desarrollar un método para la construcción de soluciones sólidas del sistema $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ y $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ que preserven las propiedades de simetría de las fases de Fe hcp y bcc.
- Identificar aquellas estructuras que presenten una estabilidad termodinámica clara.
- Relacionar la concentración de S y Si con la estabilidad de estas estructuras y predecir cualquier grado de disociación química.

4. Metodología

Los cálculos fueron realizados a través de la teoría del funcional de la densidad (DFT) utilizando la herramienta de simulación de *Vienna ab - initio simulation package* (VASP) (Kresse and Furthmüller, 1996), la cual utiliza el método de onda plana ampliada (PAW) para pseudopotenciales (Kresse y Joubert, 1999) y actúa mediante la expansión de la función de onda electrónica sobre una base de onda plana, es decir, transforma la función de onda rápida en una onda suave que resulta más favorable para los cálculos de las propiedades físicas de los electrones (Blöchl, 2003). El intercambio electrónico de energía se calculó mediante la aproximación del gradiente generalizado (GGA) para sólidos, el cual ha demostrado buenos resultados para las aleaciones de Fe (Mookherjee, 2011).

Los cálculos se realizaron para las estructuras sólidas de Fe BCC y HCP utilizando una celda primitiva de 16 átomos en la celda unidad y un muestreo en la zona de Brillouin con malla de puntos k de $4 \times 4 \times 4$, centrada en Gamma, la cual se seleccionó por optimización de mallas de puntos k . La energía de corte para la expansión de la función de onda utilizada fue de 520 eV. Para el estudio de la estabilidad dinámica de las estructuras sólidas de Fe-S y Fe-Si en fase HCP y BCC, se realizó el cálculo de las frecuencias vibracionales y las propiedades termodinámicas a través de la herramienta de enfoque de fonón congelado mediante el código PHONOPY (Togo and Tanaka, 2015). En este estudio se construyeron superceldas de $(1 \times 1 \times 1)$ para las aleaciones de Fe-S, con una distancia de desplazamiento de los átomos de 0.01 Å de sus posiciones de equilibrio con una malla q -mesh de $(4 \times 4 \times 4)$. Posteriormente, se obtuvieron las constantes de fuerza k para cada estructura y se calculó la matriz dinámica para el sistema perturbado.

En este estudio se consideran los sistemas binarios $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ y $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ en dos fases: fase hexagonal (HCP) y cúbica centrada al cuerpo (BCC), para las siguientes concentraciones: Fe_{16} , Fe_{14}S_2 , Fe_{12}S_4 , Fe_{11}S_5 , Fe_9S_7 , Fe_8S_8 y Fe_{16} , $\text{Fe}_{14}\text{Si}_2$, $\text{Fe}_{12}\text{Si}_4$, $\text{Fe}_{11}\text{Si}_5$, Fe_9Si_7 y Fe_8Si_8 respectivamente, mediante la sustitución ordenada de átomos de S por átomos de Fe, la cual ha sido previamente estudiada teniendo en cuenta los métodos computacionales de primeros principios, los cuales permiten estudiar la estabilidad relativa de las soluciones sólidas, sin incorporar propiedades magnéticas (Martin et al., 2004). Los cálculos realizados en este estudio se realizaron bajo condiciones de presión de 350 GPa para ambas aleaciones. Adicionalmente, en este trabajo no se incorporan los efectos magnéticos en estructuras $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ y $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ en función de la presión.

5. Resultados

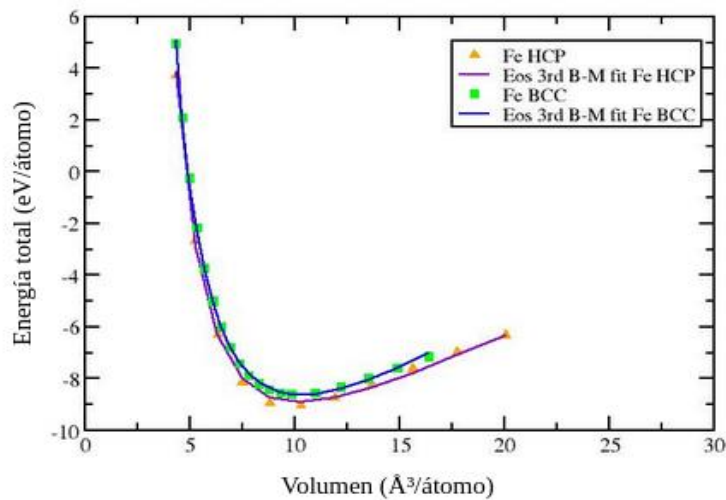
5.1. Ecuación de estado del Hierro puro

Para relacionar la energía total de las fases de Fe puro HCP y BCC en función de su volumen, en la ecuación (1-1) se realiza el ajuste a la ecuación de estado de Birch – Murnaghan de tercer orden para una celda de unidad de 2 átomos de hierro,

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B_0' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (1.1)$$

Donde, E_0 corresponde a la energía total del sistema en estado de equilibrio, B_0 es el módulo de volumen o módulo de bulk, el cual responde a la resistencia de un material cuando se encuentra sometido a cambios en su volumen, B_0' es la derivada del módulo de volumen y V_0 es el volumen en equilibrio de la celda cuando el sistema se encuentra a $P = 0$ GPa y $T = 0$ K.

Figura 1: Ajuste de la ecuación de estado de Birch – Murnaghan de tercer orden para la energía total en función del volumen de las estructuras de hierro puro en fase HCP y BCC.



En la figura (1) se muestra el ajuste para los valores de energía total en función de su volumen para las fases HCP y BCC del Fe puro a $P = 0$ GPa. Aquí se obtiene que la fase HCP corresponde a la fase más estable en un rango de volumen de 5,25 a 20,05 $\text{\AA}^3/\text{átomo}$, con un valor mínimo de energía de -8,26 eV y V_0 de 10,26 $\text{\AA}^3/\text{átomo}$, mientras que para la fase BCC se presenta un valor mínimo de -9,71 y V_0 de 6,48 \AA^3 , con menor volumen de equilibrio. Para los valores de V_0 , B_0 y B'_0 calculados en este trabajo, se observa que para la fase HCP se obtuvo un valor de $B_0 = 237$ GPa, mientras que para la fase BCC, B_0 tiene un valor de 285 GPa (ver tabla 5-1), lo cual indica mayor resistencia a la compresión, por lo tanto, mayor rigidez en la estructura sólida.

Teniendo en cuenta que la energía total depende de los cambios en el volumen de la celda de unidad, se relacionan los valores de $E(V_0)$ con las distancias interatómicas. En este orden, los resultados obtenidos en la figura (1) sugieren que en el punto de equilibrio de las fases HCP y BCC existe una relación entre el volumen de equilibrio y las distancias entre los átomos, las cuales corresponden a un mínimo valor x para garantizar la estabilidad energética de las estructuras cristalina. Con base en lo anterior, se proponen tres niveles de energía, el primero se muestra para un rango de volumen entre 4,63 hasta 4,96 \AA^3 , donde se observan valores de energía de hasta 3,73 eV y 2,11 eV para HCP y BCC respectivamente. Teniendo en cuenta que para un volumen mínimo habrá una mayor compresión de la red cristalina, en este intervalo se esperaría que el aumento en la energía total se deba a las fuerzas de repulsión que intervienen allí; es decir que fuera de su punto de equilibrio, las estructuras tratarán de volver a su estado original.

El segundo nivel que va en un rango de volumen desde 8,80 hasta 10,26 \AA^3 , está determinado por los valores mínimos de energía para ambas fases los cuales, se asume, son los puntos donde las fuerzas de atracción y repulsión permanecen en equilibrio y las estructuras son estables.

Por último, el tercer nivel, desde 11,80 hasta 20,05 \AA^3 , muestra un aumento gradual de la energía con el incremento del volumen, debido a que existe una mayor distancia interatómica, lo cual sugiere que, en este intervalo, las fuerzas interactuantes corresponden a las fuerzas de atracción, ya que, siguiendo la idea anterior, los átomos trataran de volver a su estado de equilibrio.

Tabla 1: Parámetros estructurales para el ajuste del Fe HCP y BCC puro a la ecuación de estado Birch – Murnaghan de tercer orden.

Fase	B_0 (GPa)	B_0'	$V_0(\text{\AA}^3/\text{atom})$	ρ (g/cm ³)	Método	Referencia
BCC	285	3,53	10,36	8,94	DFT	Este estudio
	172	5,00	11,78	7,86	Exp	Jephcoat
	166,6	5,29	11,20	7,89	Exp	Guinan & Beshers
	178	4,80	11,51	8,05	DFT	Alfé
	177	4,67	11,66	7,95	DFT	Sherman
HCP	237	3,96	10,27	9,02	DFT	Este estudio
	180	5,20	11,20	8,19	Exp	Anderson
	164,8	5,33	6,73	-	Exp	Mao
	287	4,50	10,25	9,04	DFT	Alfé
	260	4,53	10,55	8,78	DFT	Sherman

Finalmente, se obtuvo que nuestros resultados concuerdan con los valores reportados en la tabla (5-1). La diferencia del V_0 con respecto a los estudios experimentales para la estructura BCC fue de 7,5% aproximadamente y 8,3% para la HCP, mientras que, para los estudios teóricos, la diferencia con la fase BCC y HCP fue de ~9,9% y 0,19% respectivamente. Cabe resaltar que, contrario a los reportes experimentales, en este trabajo se excluye el efecto de la expansión térmica a $T \neq 0$ K.

5.1.2 Estabilidad dinámica del Fe puro

Actualmente, se conoce que incluso en su estado fundamental o de mínima energía, los átomos de un cristal poseen una energía cinética, es decir, estos se encuentran en constante movimiento alrededor de sus posiciones de equilibrio. Teniendo en cuenta esto, determinar la dinámica de una estructura cristalina a través del desplazamiento de sus átomos a pequeñas distancias es importante para predecir su estabilidad o inestabilidad estructural.

En teoría, según Togo & Tanaka (2015), la estabilidad dinámica de una estructura se caracteriza por el incremento en su energía potencial cuando ocurre el desplazamiento de un átomo en su red cristalina. De acuerdo a esto, la estabilidad dinámica se encuentra condicionada por las frecuencias reales o positivas. Los valores negativos o imaginarios, indican entonces un descenso en la energía potencial de las posiciones de equilibrio y por ende, la estructura es considerada inestable dinámicamente.

En este caso, para determinar la estabilidad dinámica de las estructuras Fe HCP y BCC, se inició calculando las frecuencias vibracionales para pequeñas oscilaciones o desplazamientos a condiciones de presión de 0 y 100 GPa con una trayectoria definida de la siguiente manera: A- Γ -K-M- Γ siendo A (0,0, $\frac{1}{2}$), Γ (0,0,0), K ($\frac{2}{3}, \frac{3}{10}, 0$) y M ($\frac{1}{2}, 0, 0$), los cuales corresponden a los puntos con mayor cantidad de elementos de simetría para la estructura HCP. Los resultados indican que existe una relación directa entre la presión y la estabilidad dinámica de las estructuras puesto que en la figura (2a) se observa que la fase Fe HCP en $P = 0$ GPa, presenta frecuencias imaginarias, lo cual indica una inestabilidad estructural, es decir, las estructuras cristalinas se terminarán descomponiendo. Sin embargo, cuando aumenta la presión en 100 GPa se observa que la estructura de Fe HCP se favorece, siendo dinámicamente estable. Este resultado concuerda con los reportados por Suzuki et al., (2002) para la estabilidad dinámica de las estructuras HCP a $P = 100$ GPa, donde se encontró que la fase HCP no magnética posee una estabilidad estructural bajo estas condiciones. Así mismo, en el diagrama de fase de Tateno et al., (2010) para el Fe puro, se obtuvo que la fase HCP es estable hasta condiciones de $P \geq 350$ GPa, por lo que se espera que esta se mantenga estable bajo estas condiciones.

Figura 2: Frecuencias vibracionales para las estructuras sólidas de Fe HCP a condiciones de 0 y 100 GPa.

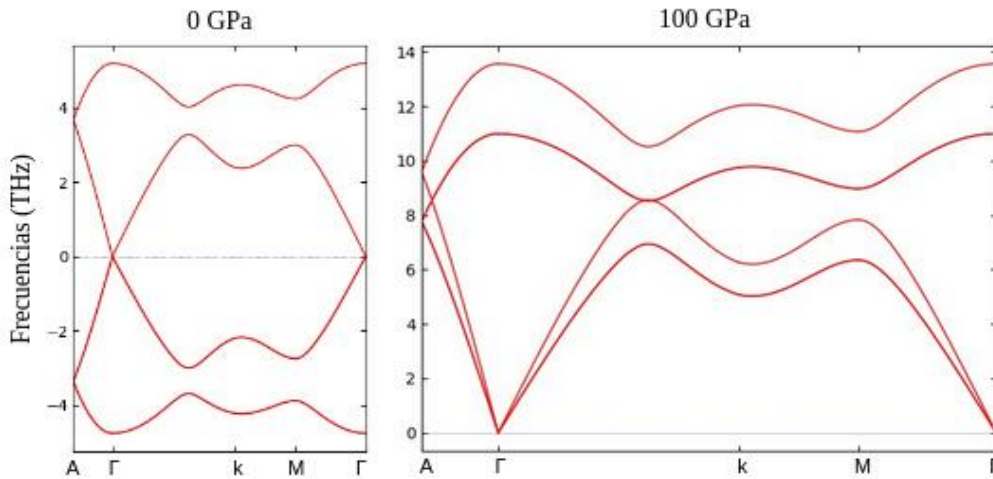
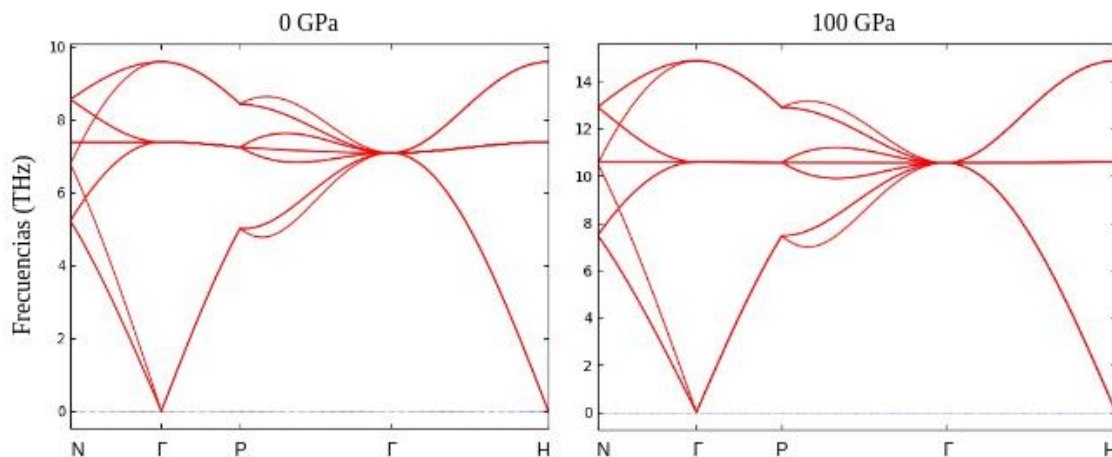


Figura 3: Frecuencias vibracionales para las estructuras sólidas de Fe BCC a condiciones de 0 y 100 GPa.



Así mismo, en la Figura (3) para la fase BCC se calculan las frecuencias vibracionales para una celda de 4 átomos con los caminos de alta simetría dispuestos de esta manera: N- Γ -P-H, siendo N (0, $\frac{1}{2}$, 0), Γ (0, 0, 0), P ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$), H ($-\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), los cuales han sido tomados como referencia de los cálculos de Alfè et al., (2007) para la dispersión de fonones de las fases magnéticas de Fe BCC. En esta se observan valores positivos a lo largo de la trayectoria de simetría, lo que indica que esta fase presenta una estabilidad estructural hasta condiciones de $P = 100$ GPa y $T = 0$ K. Esto concuerda con otros resultados como los de Vočadlo et al. (2008) acerca de la estabilidad de la fase Fe-BCC a condiciones de alta presión y temperatura, donde se reportó una estabilidad dinámica de la estructura BCC hasta presiones de $T = 0$ K y $P = 170$ GPa.

5.2 Aleaciones de Fe-S y Fe-Si

La metodología para la construcción de soluciones sólidas de Fe-S y Fe-Si, es decir, para la incorporación de átomos de S y Si en las estructuras sólidas de Fe - BCC y HCP a 350 GPa, la cual corresponde a la presión estimada en el núcleo interno terrestre, ha seguido la misma línea de trabajo de Gavryushkin et al., (2016) para el cálculo de la estabilidad energética de las aleaciones de Fe-S en estructura de tipo B2 o fase BCC. Como es mencionado anteriormente, de acuerdo a los resultados experimentales obtenidos a través de métodos geofísicos como el estudio de la propagación de ondas sísmicas y el cálculo de la influencia de elementos ligeros (con menor peso atómico) en las propiedades elásticas y anisotrópicas del núcleo, se

conoce que éste podría presentar de 3 a 15 at % (peso por átomo) de azufre (Stixrude et al., 1997; Li et al., 2001). Teniendo en cuenta lo anterior, para relacionar los cálculos realizados con la información geofísica y los resultados reportados teórica y experimentalmente acerca de los efectos de la incorporación de S y Si en aleaciones de Fe en fase HCP y BCC bajo condiciones del núcleo interno, en este trabajo, para el sistema binario Fe-S, se realizan los cálculos de las composiciones que van desde 7,58 hasta 33,44 wt % de S, con las siguientes concentraciones: Fe_{16} , Fe_{14}S_2 , Fe_{12}S_4 , Fe_{11}S_5 , Fe_9S_7 y Fe_8S_8 , donde los subíndices representan la cantidad de átomos de Fe sustituidos por S en la estructura, en una supercelda de 16 átomos. De esta manera, para comparar los efectos del Si, cuya proporción en el interior terrestre se estima en un 7,3 wt % (Allègre et al., 1995), sobre las fases de Fe puro con respecto a las aleaciones de Fe-S, se replica el tratamiento con algunas de las concentraciones: Fe_{16} , $\text{Fe}_{14}\text{Si}_2$, $\text{Fe}_{12}\text{Si}_4$, $\text{Fe}_{11}\text{Si}_5$, Fe_9Si_7 y Fe_8Si_8 , aplicando la misma sustitución de átomos de Fe por átomos de Si en la estructura.

5.2.1 Soluciones sólidas de $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ y $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$

El término de soluciones sólidas hace referencia a la mezcla de dos o más especies de átomos que logran coexistir en estado sólido como una estructura o red cristalina bajo ciertas condiciones de presión y temperatura (Merino, M^a., 2012; Perkowitz, S., 2016). Existen dos tipos de soluciones sólidas: las intersticiales y las sustitucionales; En el primer caso, los átomos de soluto se ubican dentro de los espacios vacíos de la red de átomos de solvente. Esto se relaciona usualmente con el tamaño de las partículas de solvente, cuando éste es mayor, favorece la adición de elementos más pequeños de soluto, los cuales son denominados como átomos intersticiales o impurezas en estructuras cristalinas; sin embargo, este tipo de soluciones solo se forman para algunos elementos específicos con radios atómicos pequeños como el hidrógeno, oxígeno, carbono y nitrógeno, por lo tanto, no aplica para las soluciones sólidas de $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ y $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$. Por otro lado, las sustitucionales consisten en la sustitución de los átomos de soluto por los átomos de solvente, los cuales tienden a distribuirse de manera desordenada o aleatoria dentro de la red cristalina, distorsionando la simetría de la celda unitaria, de tal forma que puedan adaptarse hasta alcanzar un equilibrio energético. Para la simulación de un sistema desordenado, se aplica el principio de modelamiento computacional para sistemas desordenados, el cual describe las propiedades de la estructura de acuerdo a las múltiples configuraciones o disposiciones de los átomos de diferentes especies.

En la construcción de las soluciones sólidas primero se establece el modelo estructural, es decir, el arreglo de los átomos en la estructura tridimensional. Para este trabajo se seleccionaron celdas de 16 átomos de Fe

puro en fase BCC y HCP; posteriormente, se establecen las composiciones de interés para las estructuras sólidas de Fe-S y Fe-Si, donde los átomos de S y Si representan las dos especies sustitutas.

Luego de establecer las variables, el número de configuraciones se obtiene a través de la combinación, es decir, para n sitios ocupados por X especie, existen X^n configuraciones. A través de esta, se realizan los análisis de simetría que permiten reconocer las configuraciones equivalentes, es decir, que poseen las mismas propiedades y la misma energía. Una vez identificadas, el conjunto de estas configuraciones independientes se denominan configuraciones independientes por operaciones de simetría, las cuales corresponden a un número mucho menor que el total de las configuraciones y a su vez definen las propiedades del sistema para los modelos estructurales estudiados.

En este trabajo se realiza el estudio de las soluciones sólidas de Fe-S y Fe-Si a través de la sustitución de átomos de Fe por átomos de S y Si, respectivamente. Posteriormente, para cada una de las composiciones de interés, se implementa la técnica de simulación para sistemas desordenados, donde, a través del análisis de simetría de cada una de las configuraciones, se obtuvo el número total de configuraciones independientes para las fases BCC y HCP estudiadas.

5.2.2 Exceso de entalpía

Como es mencionado anteriormente, durante la construcción de las soluciones sólidas de $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ y $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$, al sustituir los átomos de Fe por átomos de S y Si, se produce una distorsión en la red cristalina, caracterizada por el arreglo aleatorio de los átomos. A este fenómeno se le conoce como reacción química, mediante la cual se pueden crear o romper enlaces según el tipo de reacción, ya sea exotérmica (libera energía) o endotérmica (absorbe energía). Es durante este proceso que se genera el exceso de entalpía. En la ecuación (3.1) se tiene que la entalpía (H) es igual a la suma de la energía interna (U) y el producto de la presión constante y el volumen.

$$H = U + PV \quad (3.1)$$

Teniendo en cuenta que el valor de la entalpía corresponde al calor absorbido o liberado en un sistema u objeto a presión constante, el cambio de la entalpía durante una reacción será entonces el cambio de la energía interna con respecto al volumen.

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V \quad (3.2)$$

De esta manera, como el propósito principal de esta sección es estudiar la estabilidad energética de las estructuras cristalinas de Fe-S y Fe-Si bajo condiciones de presión de 350 Gpa y $T = 0$ K, para conocer la cantidad de energía que los sistemas intercambian con el entorno, se realiza el cálculo del exceso de entalpía de la siguiente manera:

$$\Delta H_{exc} = \frac{H_{tot}}{n_{cel}} - \frac{n_{Fe} H_{Fe(BCC)}}{n_{cel}} - \frac{n_S H_{S(BCC)}}{n_{cel}} \quad (3.3)$$

Donde H_{tot} corresponde la entalpía total del producto o de las soluciones $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$, H_{Fe} corresponde a la entalpía de referencia del Fe puro en fase BCC, así como el H_S es la entalpía de referencia del S en fase BCC. Los valores de n_{cel} , n_{Fe} y n_S son el número total de átomos de Fe-S (16), número total de átomos de Fe y número de átomos de S, respectivamente.

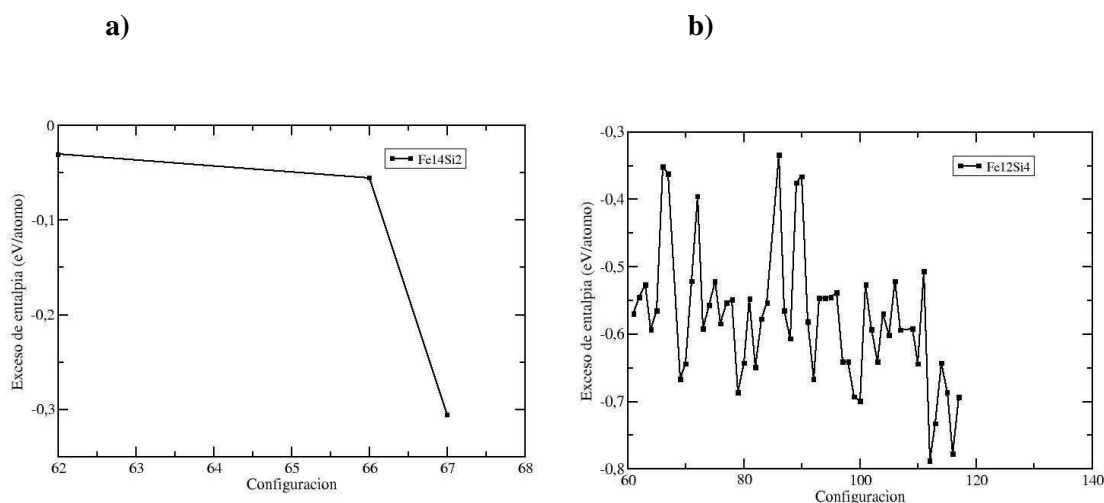
En la Tabla (2) se observan todas las configuraciones no equivalentes para las composiciones de Fe-S. Aquí se puede apreciar que el número de configuraciones equivalentes disminuye cuando se le incorporan átomos de S a la estructura, lo que implica que la simetría de la red cristalina eventualmente se distorsione con el arreglo desordenado de los átomos.

Tabla 2: Configuraciones independientes para las composiciones del sistema binario $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ y $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ en las fases BCC y HCP.

Composición	Nº de átomos de Fe	Nº de configuraciones	
		HCP	BCC
100,00	16	1	1
87,50	14	5	8
75,00	12	89	117
68,75	11	103	154
56,25	9	155	285
50,00	8	182	334

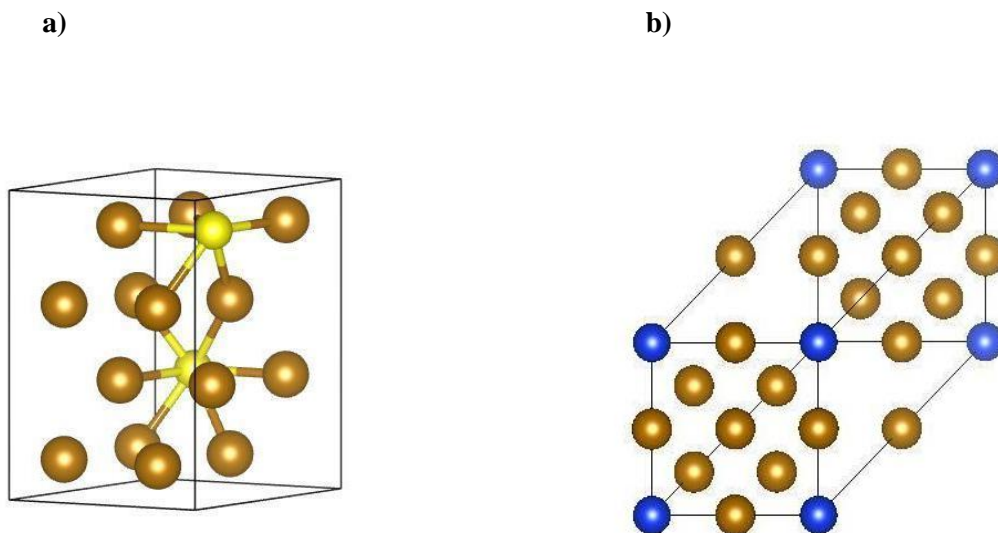
De la misma manera, se obtuvo el número de configuraciones independientes para las composiciones estudiadas de Fe-Si, donde también se observa que la composición de la incorporación de átomos de Si, afecta la simetría de la red, lo que genera un aumento en el número de configuraciones equivalentes. Una vez realizado el análisis de simetría para cada una de las aleaciones de Fe-S y Fe-Si, se procede a identificar las configuraciones con las estructuras cristalinas más estables del sistema, es decir, aquellas que posean el valor de exceso de entalpía más bajo.

Figura 4: Exceso de entalpía en función de la configuración para las concentraciones de $\text{Fe}_{14}\text{Si}_2$ y $\text{Fe}_{12}\text{Si}_4$ en fase BCC.



En la figura (4) se observa el exceso de entalpía en función de las configuraciones independientes por operaciones de simetría de las estructuras de $\text{Fe}_{14}\text{Si}_2$, $\text{Fe}_{12}\text{Si}_4$, en fase BCC. Para ambos sistemas, se obtuvo un aumento del conjunto de configuraciones equivalentes con la incorporación gradual de átomos de Si y S en la estructura cristalina, lo cual, como es mencionado anteriormente, indica que la simetría de la red está siendo distorsionada. De la misma forma, para cada una de las soluciones se seleccionó la configuración con el valor de exceso de entalpía más bajo. Para las composiciones de $\text{Fe}_{14}\text{Si}_2$, $\text{Fe}_{12}\text{Si}_4$, $\text{Fe}_{11}\text{Si}_5$, Fe_9Si_7 , las configuraciones con el exceso de entalpía más bajo corresponden a 64 (-0,41 eV/átomo), 66 (-0,78 eV/átomo), 77 (-1,02 eV/átomo) y 137 (-1,58 eV/átomo) respectivamente. mientras que, para las composiciones de Fe_{14}S_2 , Fe_{12}S_4 , Fe_{11}S_5 , Fe_9S_7 las configuraciones con el exceso de entalpía más bajo son 68 (-0,40 eV/átomo), 116 (-0,94 eV/átomo), 152 (-1,0 eV/átomo) y 285 (-0,90 eV/átomo) respectivamente.

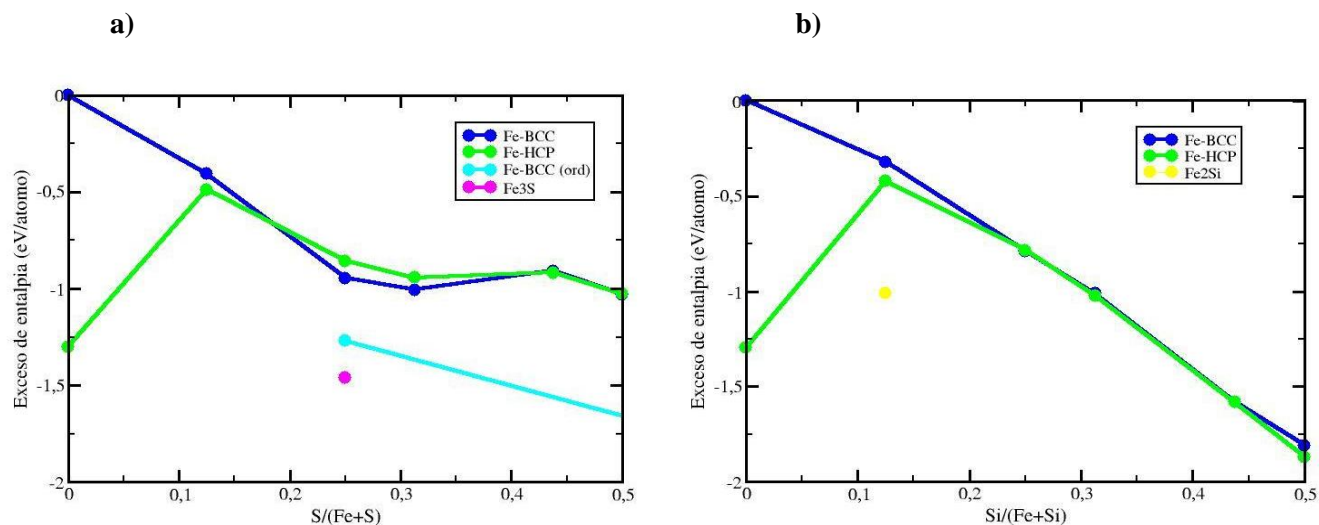
Figura 5: a) Configuración con la entalpía más estable de la aleación de Fe_{14}S_2 en fase HCP. b) Configuración con la entalpía más estable de las aleaciones de Fe_{14}S_2 en fase BCC.



Seguidamente, para el cálculo del sistema binario Fe-S, se aplicó la fórmula (3.3) donde se eligió la estructura BCC del Fe puro como valor de referencia H_{Fe} , debido a que, pese a que se considera inestable a altas presiones, se ha demostrado experimentalmente que la adición de elementos livianos puede lograr estabilizar su estructura (Vocadlo et al., 2003). El valor de H_{Fe} en fase BCC utilizado fue de 8,76 eV/átomo, el cual fue calculado para una celda de 16 átomos. Para H_S , los resultados teóricos sugieren que la estructura más estable para el S a $P \geq 350$ GPa corresponde a la fase BCC (Gavryushkin et al., 2017), por lo tanto, en este cálculo se obtuvo la entalpía para el S - BCC con un valor de 15,96 eV/átomo.

Por otro lado, se realiza el mismo cálculo de exceso de entalpía para el sistema $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$, donde el valor de referencia para el Fe puro en fase BCC continúa siendo el mismo valor utilizado para las aleaciones de Fe-S, mientras que, para el Si, el valor de la entalpía utilizada fue de 13,95 eV/átomo, calculado para una celda de 2 átomos en estructura de tipo FCC. Esta estructura fue tomada como referencia de los resultados teóricos de Li et al., (2018) donde se obtuvo que a altas presiones, ocurre una transición de fase de Si - HCP a FCC en estructura $Fm-3m$, La cual se considera la fase más estable del Si a $P \geq 72$ GPa y $T \geq 950$ K.

Figura 6: a) Exceso de entalpía en función de la fracción molar para las soluciones sólidas del sistema binario $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ en fase HCP y BCC, en una celda de 16 átomos a 350 GPa. b) Exceso de entalpía para las soluciones sólidas del sistema binario $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ en fase HCP y BCC, en una celda de 16 átomos a 350 GPa.



En la figura (6a) se puede observar que todos los valores de exceso de entalpía son negativos, por lo tanto se considera que es una reacción exotérmica y que las estructuras son energéticamente favorables. Además, se obtiene que a medida que se sustituyen los átomos de Fe por S, los valores de entalpía varían significativamente. Según Gavryushkin et al., (2016) el aumento en la concentración de azufre en la solución sólida y el arreglo desordenado de los átomos genera la deformación de la estructura original. De acuerdo a esto, se considera que la incorporación de átomos de S afecta la estabilidad de las estructuras cristalinas y por ende, su simetría. Nuestros resultados señalan que la fase BCC, la cual es inestable a altas presiones, a condiciones de $P = 350$ GPa, disminuye favorablemente su energía y aumenta su estabilidad en comparación con la fase HCP, en la cual se observa lo opuesto, es decir, la estructura se desestabiliza con la concentración de S en la red cristalina. Esto concuerda con los resultados de Voadlo et al., (2003) y Gavryushkin et al., (2016) los cuales sugieren que las impurezas de S en la estructura de Fe puro, tienden a favorecer la fase BCC sobre la HCP a condiciones de presión y temperatura del núcleo interno. Para la fase BCC también se obtiene que la aleación más estable corresponde a la Fe_8S_8 , puesto que posee la entalpía de formación más baja en estado BCC – Ordenado, es decir, un ordenamiento más simétrico de los átomos en la red cristalina.

Esto sugiere que la fase de Fe BCC podría existir a condiciones de altas presiones del núcleo bajo cierta concentración de azufre, mientras que, la fase Fe – S HCP se desestabiliza y se convierte en la menos

favorable energéticamente para encontrarse en el núcleo, el cual probablemente se encuentre constituido por Fe HCP puro y soluciones sólidas de Fe –S en estado BCC a bajas concentraciones de azufre.

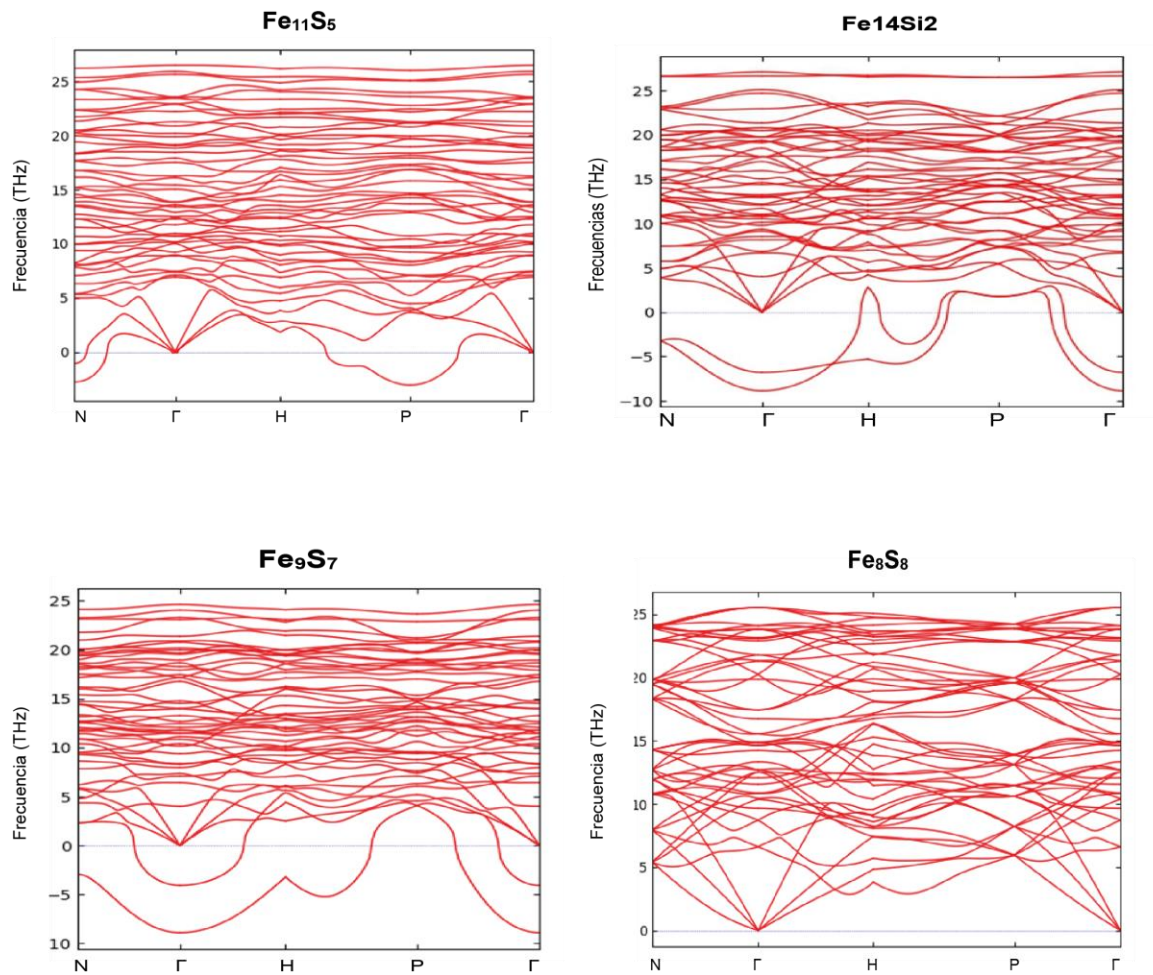
Por otro lado, en comparación con las aleaciones de Fe-S, en el sistema binario Fe-Si (figura 6b) se obtiene el efecto contrario, todos los valores de exceso de entalpía son negativos; sin embargo, se observa que la fase HCP tiende a favorecerse sobre la BCC con la sustitución gradual de átomos de Fe por Si. De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos por Lin et al., (2002) para el diagrama de fase del Fe-Si a condiciones de presión y temperatura del núcleo, la fase BCC se estabiliza con la incorporación de átomos Si en la estructura del Fe puro, no obstante, la fase HCP continúa siendo la más favorable energéticamente. Teniendo en cuenta esto, nuestros resultados sugieren que, pese a que la fase BCC se estabiliza con el aumento de la concentración de Si en la estructura, no se favorece en comparación con la fase HCP a condiciones de $P = 350 \text{ GPa}$ y $T = 0 \text{ K}$. Estos resultados concuerdan con Tateno et al., (2015), el cual sugiere que es probable que para $P \geq 330 \text{ GPa}$, el sistema Fe-Si en HCP corresponda a la fase más estable con concentraciones de hasta $\sim 7 \text{ wt.}\%$ Si, la cual se estima que sea la máxima concentración de Si presente en el núcleo interno. Además, se obtuvo el exceso de entalpía para la aleación de Fe_2Si en estructura tetragonal, con 8 átomos en la celda de unidad, tomado como referencia de los resultados experimentales de Zhang et al., (2010) a $P = 400 \text{ GPa}$, debido a que se asume que se encuentra dentro de las aleaciones posibles presentes en el núcleo interno; sin embargo, en la figura (5b) esta continúa siendo menos estable en comparación con la fase HCP. Por lo tanto, si se asume que el silicio corresponde al único elemento liviano en el núcleo interno, es posible esperar que la fase Fe-Si HCP sea la más estable bajo cierta concentración de Si.

5.2.3 Estabilidad estructural

El cálculo de la dispersión de fonones se realizó a través del programa PHONOPY, con una distancia de desplazamiento atómico de 0.01 \AA , donde se obtuvo la estabilidad dinámica de las soluciones sólidas de $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ y $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ para las fases HCP y BCC, en una celda de 16 átomos. Para esto, fue necesario definir la ruta o los caminos de alta simetría, los cuales hacen referencia a los puntos o trayectorias donde hay más elementos de simetría. Teniendo en cuenta que, para el sistema binario Fe-S se encontró que la fase más estable bajo cierta concentración de azufre corresponde a la fase BCC, los caminos de alta simetría se definieron de la siguiente manera: N- Γ -P-H, siendo N $(0, \frac{1}{2}, 0)$, Γ $(0, 0, 0)$, P $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, H $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Estos valores fueron tomados como referencia de los cálculos realizados por Alfè et al., (2007) para las

fases magnéticas de Fe BCC bajo condiciones de presión y temperatura del núcleo. Así mismo, para el estudio de las aleaciones de Fe-Si, al considerarse la fase HCP como la más estable, la ruta de referencia utilizada fue: Γ -K-M- Γ -A siendo Γ (0,0,0), K ($\frac{3}{2}$, $\frac{3}{10}$, 0), M ($0, \frac{1}{2}$, 0) y A ($0, 0, \frac{1}{2}$), extraída de los cálculos de los espectros vibracionales de Li et al., (2018) para la estructura de Si - HCP a condiciones de $P \geq 97$ GPa.

Figura 7: Frecuencias vibracionales para las aleaciones de Fe_8S_8 , Fe_9S_7 , Fe_{11}S_5 y $\text{Fe}_{14}\text{Si}_2$ en la fase BCC

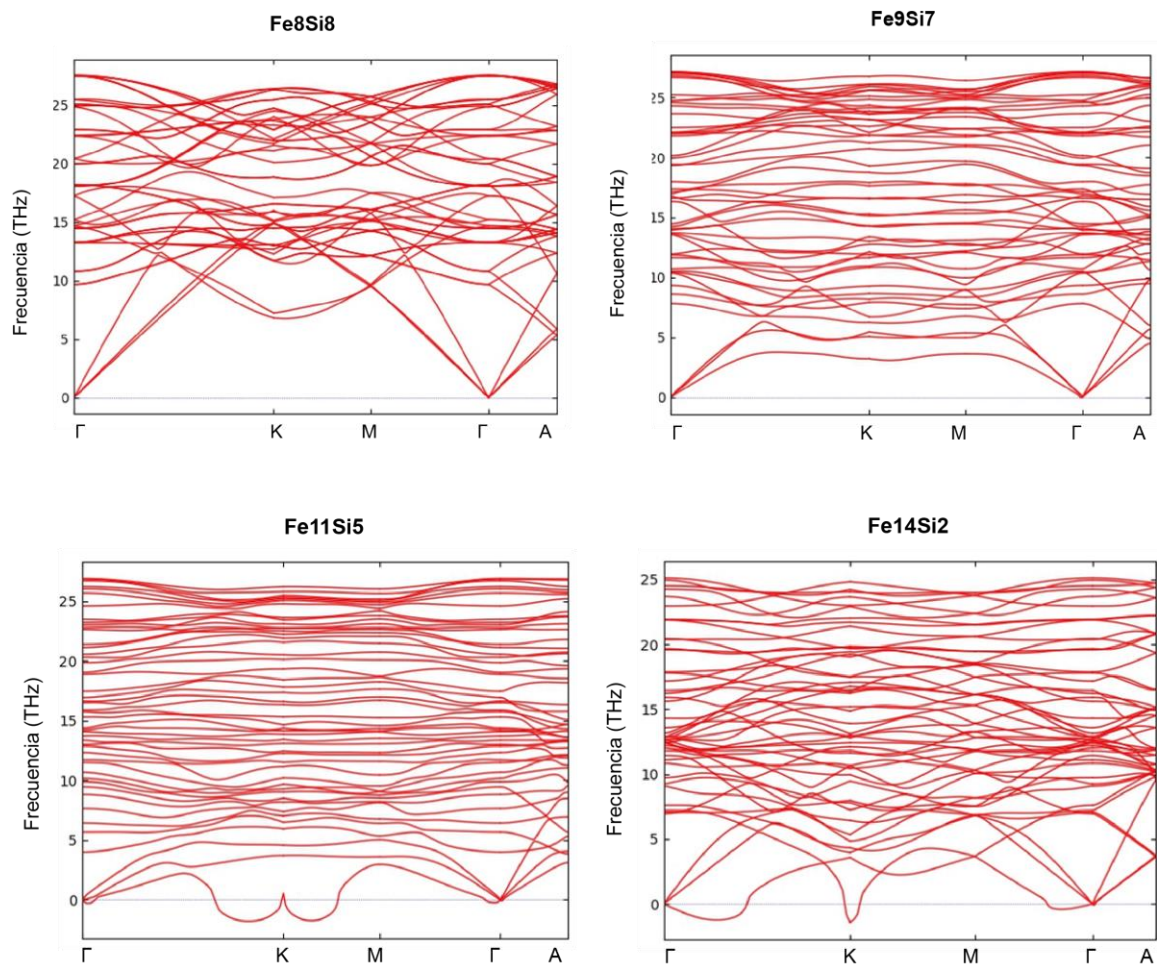


La figura (7) muestra los espectros vibracionales para las estructuras cristalinas del sistema $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ en fase BCC. Los resultados señalan valores imaginarios para todas las composiciones estudiadas, lo cual indica que estas no son dinámicamente estables, a excepción de la estructura Fe_8S_8 tipo B2, la cual presenta una

estabilidad vibracional. Esto concuerda con los resultados de Gavryushkin et al., (2016) donde se obtuvo que la fase B2 de FeS es dinámicamente estable a presiones de 350 GPa.

En base a esto, se obtiene que, a pesar de ser favorecida energéticamente, para composiciones menores a 50 at % de S, las estructuras de tipo BCC tienden a descomponerse, lo que implica que, si se considera al S, el único elemento ligero en el núcleo, este probablemente esté constituido por soluciones sólidas de Fe-HCP, estable a altas temperaturas y FeS en estructura B2 o BCC bajo una concentración de S de 33,44 wt % aproximadamente.

Figura 8: Frecuencias vibracionales para las aleaciones de Fe_8Si_8 , Fe_9Si_7 , $\text{Fe}_{11}\text{Si}_5$ y $\text{Fe}_{14}\text{Si}_2$ en la fase HCP



Por otro lado, en la figura (8) los resultados para las aleaciones de $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ con respecto a las soluciones sólidas de la fase HCP, muestran que las únicas estructuras que poseen una estabilidad vibracional corresponden a las aleaciones Fe_8Si_8 y Fe_9Si_7 . Esto implicaría que, pese a que la fase HCP es más favorable energéticamente que la BCC con la incorporación de Si en la estructura, sólo a concentraciones de 28.11 wt % y 33.46 wt % logra ser estable dinámicamente; por ende, las demás correspondientes a 6,70 wt %, 14, 35 wt % y 18, 60 wt % son dinámicamente inestables y terminarían descomponiéndose estructuralmente. En base a lo anterior, se puede concluir que para el caso del Si, a $P = 350$ GPa probablemente existan soluciones sólidas de Fe puro y estructuras policristalinas de Fe-Si en fase HCP.

6. Implicaciones para la composición del núcleo interno

Inicialmente, se mencionó que, de acuerdo a los reportes geofísicos, el déficit de densidad entre el núcleo interno sólido y el Fe puro, podría ser explicado a través de la adición de elementos ligeros que puedan disminuir la densidad del Fe. Siendo así, en este trabajo se han planteado dos de los elementos propuestos para encontrarse en bajas cantidades: el azufre y el silicio. En este orden de ideas, el estudio de la estabilidad de las soluciones sólidas de $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ y $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$, a través de la incorporación de átomos de S y Si en la red cristalina del Fe puro, permite predecir cuales son las concentraciones más favorables, es decir, que pueden existir bajo condiciones de altas presiones en el núcleo interno terrestre.

Los resultados obtenidos para el sistema binario $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ en una celda de 16 átomos indican que a $P = 350$ GPa y $T = 0$ K, el aumento en la cantidad de S tiende a desestabilizar las estructuras de tipo HCP y favorecer energéticamente a la fase BCC. Sin embargo, se encontró que dinámicamente solo la estructura Fe_8S_8 es estable. Así mismo, según Morard et al., (2014) la cantidad de S que se estima en el núcleo es menor a ~ 14 wt %. Sin embargo, nuestros resultados muestran que las concentraciones que van desde 7,5 a 27,6 wt % de S, no presentan estabilidad estructural y que solo en $\sim 33,44$ wt % S, la fase BCC permanece estable. Por lo tanto, se sugiere que bajo estas condiciones el núcleo interno podría estar constituido por soluciones sólidas de Fe puro HCP y estructuras policristalinas de Fe-S de tipo BCC en concentraciones mayores o iguales a 33,44 wt %.

Para el sistema binario $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ se muestra que, contrario a los resultados para las aleaciones de Fe-S y bajo las mismas condiciones de presión y temperatura establecidas, la estructura HCP se favorece sobre la BCC la cual continúa siendo inestable en altas presiones. Además, se encontró que solo las aleaciones de Fe_9Si_7 y Fe_8Si_8 de tipo HCP, correspondiente a la concentración 28,11 y 33,46 wt %, presentan estabilidad estructural lo que contradice los resultados experimentales que afirman que la concentración de Si en el núcleo interno debe ser menor a 7,3 wt % (Allègre et al., 1995). Esto implicaría entonces que la incorporación de Si en el núcleo no afecta significativamente el diagrama de fase para el Fe puro de Tateno et al., (2010) donde establece que la fase HCP es estable bajo condiciones de $P \geq 377$ GPa y $T = 5700$ K. Cabe resaltar que los resultados reportados por Tateno et al., (2015) indican un descenso de la solubilidad del Si en Fe con el aumento de la temperatura; sin embargo, en este estudio no se tuvieron en cuenta los efectos de la misma para la estabilidad de las soluciones sólidas de los sistemas $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ y $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$, por lo

tanto, para corroborar nuestros resultados se recomienda ampliar el estudio para concentraciones más grandes, agregando la temperatura como una variable de estudio.

7. Conclusiones

En este trabajo se realiza el estudio de la estabilidad energética y estructural de las soluciones sólidas de Fe puro, $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ y $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ a condiciones de presión de 350 GPa y $T = 0$ K, a través de la herramienta de simulación para el modelamiento computacional de materiales DFT (teoría funcional de densidad). Para los espectros vibracionales de las soluciones sólidas de Fe puro se obtuvo que la fase HCP presenta estabilidad estructural a 100 GPa; por otro lado, se encontró que la BCC, conocida por ser estable a bajas presiones, a 100 GPa sigue presentando una estabilidad estructural; sin embargo, este resultado puede cambiar teniendo en cuenta factores como el incremento en la presión o temperatura.

En el estudio de las soluciones sólidas de tipo sustitucionales de $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ y $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ se encontró que el arreglo aleatorio de átomos de S y Si en la estructura cristalina del Fe puro, afecta su simetría y por ende su estabilidad energética y estructural; para las aleaciones de Fe-S en un rango de concentración de 7,58 a 33,44 wt % de S, se obtuvo que la fase BCC se estabiliza con la incorporación de átomos de S y es más favorable energéticamente que la HCP; no obstante, en el análisis de los espectros vibracionales se muestra que solo a una concentración de 33,44 wt % de S correspondiente a la aleación Fe_8S_8 de tipo B2 es dinámicamente estable, por lo tanto, se sugiere que el núcleo interno esté constituido por soluciones sólidas de Fe puro en estado HCP y estructuras policristalinas de Fe-S BCC solo para ciertas concentraciones, probablemente igual o mayores a 33,44 wt % de S.

Contrario a lo anterior, para el sistema binario $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$, en un rango de concentraciones de 6,70 a 33,46 wt % de Si, se obtuvo que pese a que la fase BCC se estabiliza con la sustitución de átomos de Fe por Si, la estructura HCP continúa siendo la más estable a condiciones de $P = 350$ GPa y $T = 0$ K. Adicionalmente, el análisis de los espectros vibracionales muestra que las estructuras Fe_8S_8 y Fe_9S_7 poseen estabilidad estructural, lo que indica que las aleaciones de Fe-Si probablemente puedan existir en fase HCP con una concentración mayor a 28,11 wt % de S, por ende, por debajo de esta cantidad, las estructuras presentan inestabilidad energética y estructural y no son candidatas para estar presentes en el núcleo interno.

Los resultados de este estudio validan la hipótesis de la posible presencia de elementos livianos en el núcleo interno bajo condiciones de presión de 350 GPa; sin embargo, en este estudio no se tiene en cuenta los efectos térmicos sobre las soluciones sólidas por lo que se recomienda la ampliación del estudio para concentraciones más grandes a condiciones de temperatura del núcleo.

Referencias

- Anderson, O. (1986). Properties of Iron at the Earth's Core Conditions. *Geophysical Journal International*, 84(3), 561-579.
- Allegre, C., Poirier, J. P., Humler, E. & Hofmann, A. (1995). The Chemical Composition of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 134(3), 515-526.
- Alfè, D. & Gillan, M. (1998). First-Principles Simulations of Liquid Fe-S Under Earth's Core Conditions. *Physical Review B*, 58(13), 8248-8256.
- Alfè, D., Gillan, M. & Price, G. (2007). Temperature and Composition of the Earth's Core. *Contemporary Physics*, 48(2), 63-80.
- Birch, F. (1940). The Alpha-Gamma Transformation of Iron at High Pressures, and the Problem of the Earth's Magnetism. *American Journal of Science*, 238(3), 192-211.
- Birch, F. (1952). Elasticity and Constitution of the Earth's Interior. *Journal of Geophysical Research*, 57(2), 227-286.
- Birch, F. (1964). Density and Composition of Mantle and Core. *Journal of Geophysical Research*, 69(20), 4377-4388.
- Blöchl, P., Först, C. & Schimpl, J. (2003). Projector Augmented Wave Method: ab initio Molecular Dynamics with Full Wave Functions. *Bulletin of Materials Science*, 26(1), 33-41.
- Bazhanova, Z., Roizen, V. & Oganov, A. (2017). High-Pressure Behavior of the Fe-S System and Composition of the Earth's Inner Core. *Physics-Uspekhi*, 60(10), 1025.
- Merino, M. C. (2012). Diagramas y transformaciones de fase. 3. Soluciones sólidas. *REDUCA*, 4(3), 96-122.
- Deguen, R. (2012). Structure and Dynamics of Earth's Inner Core. *Earth and Planetary Science Letters*, 333, 211-225.

- Dorogokupets, P. I., Dymshits, A. M., Litasov, K. D. & Sokolova, T. S. (2017). Thermodynamics and Equations of State of Iron to 350 GPa and 6000 K. *Scientific reports*, 7(1), 1-11.
- Guinan, M. & Beshers, D. (1968). Pressure Derivatives of the Elastic Constants of α -iron to 10 kbs. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 29(3), 541-549.
- Gavryushkin, P., Popov, Z., Litasov, K., Belonoshko, A. & Gavryushkin, A. (2016). Stability of B2-Type FeS at Earth's Inner Core Pressures. *Geophysical Research Letters*, 43(16), 8435-8440.
- Gavryushkin, P., Litasov, K., Dobrosmislov, S. & Popov, Z. (2017). High-Pressure Phases of Sulfur: Topological Analysis and Crystal Structure Prediction. *Physica Status Solidi (b)*, 254(7), 1600857.
- Gómez Martín, J. C., Brooke, J., Feng, W., Höpfner, M., Mills, M. & Plane, J. (2017). Impacts of meteoric Sulfur in the Earth's Atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122(14), 7678-7701.
- Jeanloz, R. (1979). Properties of Iron at High Pressures and the State of the Core. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 84(B11), 6059-6069.
- Jephcoat, A., Mao, H. & Bell, P. (1986). Static Compression of Iron to 78 GPa with Rare Gas Solids as Pressure-Transmitting Media. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 91(B5), 4677-4684.
- Kaplan, I. & Hulston, J. (1966). The Isotopic Abundance and Content of Sulfur in Meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 30(5), 479-496.
- Kresse, G. & Furthmüller, J. (1996). Efficient Iterative Schemes for ab initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Physical Review B*, 54(16), 11169-11186.
- Kresse, G. & Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3), 1758-1175.
- Li, J., Fei, Y., Mao, H. K., Hirose, K. & Shieh, S. R. (2001). Sulfur in the Earth's Inner Core. *Earth and Planetary Science Letters*, 193(3-4), 509-514.
- Lin, J., Heinz, D., Campbell, A., Devine, J. & Shen, G. (2002). Iron-Silicon Alloy in Earth's Core? *Science*, 295(5553), 313-315.

- Li, C., Wang, C., Han, J., Yan, L., Deng, B. & Liu, X. (2018). A Comprehensive Study of the High-Pressure–Temperature Phase Diagram of Silicon. *Journal of Materials Science*, 53(10), 7475-7485.
- Litasov, K. & Shatskiy, A. (2016). Composition of the Earth's Core: A Review. *Russian Geology and Geophysics*, 57(1), 22-46.
- Morelli, A., Dziewonski, A. & Woodhouse, J. (1986). Anisotropy of the Inner Core Inferred From PKIKP Travel Times. *Geophysical Research Letters*, 13(13), 1545-1548.
- Mao, H., Wu, Y., Chen, L., Shu, J. & Jephcoat, A. (1990). Static Compression of Iron to 300 GPa and FeO. 8NiO. 2 alloy to 260 GPa: Implications for Composition of the Core. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 95(B13), 21737-21742.
- Martin, P., Vočadlo, L., Alfè, D. & Price, G. (2004). An ab initio Study of the Relative Stabilities and Equations of State of Fe 3 S Polymorphs. *Mineralogical Magazine*, 68(5), 813-817.
- Mookherjee, M. (2011). Mid-Mantle Anisotropy: Elasticity of Aluminous Phases in Subducted MORB. *Geophysical Research Letters*, 38(14).
- Morard, G., Andrault, D., Antonangeli, D. & Bouchet, J. (2014). Properties of Iron Alloys Under the Earth's Core Conditions. *Comptes Rendus Geoscience*, 346(5-6), 130-139.
- Mori, Y., Ozawa, H., Hirose, K., Sinmyo, R., Tateno, S., Morard, G. & Ohishi, Y. (2017). Melting Experiments on Fe–Fe₃S System to 254 GPa. *Earth and Planetary Science Letters*, 464, 135-141.
- Poupinet, G., Pillet, R. & Souriau, A. (1983). Possible Heterogeneity of the Earth's Core Deduced from PKIKP Travel Times. *Nature*, 305(5931), 204-206.
- Poirier, J. (1994). Light Elements in the Earth's Outer Core: A Critical Review. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 85(3-4), 319-337.
- Sherman, D. (1995). Stability of Possible Fe-FeS and Fe-FeO Alloy Phases at High Pressure and the Composition of the Earth's Core. *Earth and Planetary Science Letters*, 132(1-4), 87-98.
- Stixrude, L. & Cohen, R. (1995). High-Pressure Elasticity of Iron and Anisotropy of Earth's Inner Core. *Science*, 267(5206), 1972-1975.

- Stixrude, L., Wasserman, E. & Cohen, R. (1997). Composition and Temperature of Earth's Inner Core. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 102(B11), 24729-24739.
- Steinle-Neumann, G., Stixrude, L., Cohen, R. & Gülseren, O. (2001). Elasticity of Iron at the Temperature of the Earth's Inner Core. *Nature*, 413(6851), 57-60.
- Sakamaki, T., Ohtani, E., Fukui, H., Kamada, S., Takahashi, S., Sakairi, T. & Shiraishi, R. (2016). Constraints on Earth's inner core composition inferred from measurements of the sound velocity of hcp-iron in extreme conditions. *Science Advances*, 2(2), e1500802.
- Perkowitz, S. (2016). *Solid Solution*. Encyclopædia Britannica. <https://www.britannica.com/science/solid-solution>
- Tateno, S., Hirose, K., Ohishi, Y. & Tatsumi, Y. (2010). The Structure of Iron in Earth's Inner Core. *Science*, 330(6002), 359-361.
- Tateno, S., Kuwayama, Y., Hirose, K. & Ohishi, Y. (2015). The Structure of Fe–Si Alloy in Earth's Inner Core. *Earth and Planetary Science Letters*, 418, 11-19.
- Togo, A. & Tanaka, I. (2015). First Principles Phonon Calculations in Materials Science. *Scripta Materialia*, 108, 1-5.
- Tateno, S., Ozawa, H., Hirose, K., Suzuki, T., I-Kawaguchi, S. & Hirao, N. (2019). Fe₂S: The Most Fe-Rich Iron Sulfide at the Earth's Inner Core Pressures. *Geophysical Research Letters*, 46(21), 11944-11949.
- Umemoto, K., Hirose, K., Imada, S., Nakajima, Y., Komabayashi, T., Tsutsui, S. & Baron, A. Q. (2014). Liquid Iron-Sulfur Alloys at Outer Core Conditions by First-Principles Calculations. *Geophysical Research Letters*, 41(19), 6712-6717.
- Vočadlo, L., Alfè, D., Gillan, M., Wood, I., Brodholt, J. & Price, G. (2003). Possible Thermal and Chemical Stabilization of Body-Centred-Cubic Iron in the Earth's Core. *Nature*, 424(6948), 536-539.
- Vočadlo, L. (2007). Ab initio Calculations of the Elasticity of Iron and Iron Alloys at Inner Core Conditions: Evidence for a Partially Molten Inner Core? *Earth and Planetary Science Letters*, 254(1-2), 227-232.

- Vočadlo, L., Wood, I., Gillan, M., Brodholt, J., Dobson, D., Price, G. & Alfè, D. (2008). The Stability of bcc-Fe at High Pressures and Temperatures with Respect to Tetragonal Strain. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 170(1-2), 52-59.
- Williams, Q. & Jeanloz, R. (1990). Melting Relations in the Iron-Sulfur System at Ultra-High Pressures: Implications for the Thermal State of the Earth. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 95(B12), 19299-19310.
- Zhang, F. & Oganov, A. (2010). Iron Silicides at Pressures of the Earth's Inner Core. *Geophysical Research Letters*, 37(2).